

УПОРОВА Наталья Сергеевна

**МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ Al_2P_3M И СПЛАВОВ $Al-Y$, $Al-Ni-P_3M$
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург 2011

Работа выполнена на кафедре «Общей физики и естествознания» ФГБОУ ВПО «Уральский государственный педагогический университет», г. Екатеринбург

Научный руководитель -

доктор физико-математических наук,
профессор Сидоров Валерий Евгеньевич.

Официальные оппоненты -

доктор физико-математических наук,
профессор Ивлиев Андрей Дмитриевич

кандидат физико-математических наук,
Рыльцев Роман Евгеньевич

Ведущая организация -

Физико-технический институт
УрО РАН, г. Ижевск

Защита состоится 20 января 2012 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 при ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» в аудитории I главного учебного корпуса по адресу:
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим направить по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан

« » декабря 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.285.02, д.ф.-м.н, профессор

Пилипенко Г.И.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Сплавы на основе алюминия с редкоземельными металлами (РЗМ) находят широкое применение в различных отраслях техники благодаря высоким служебным характеристикам (прочность, твердость). При легировании сплавов Al-РЗМ переходными 3d-металлами (ПМ) наряду с прочностью эти материалы проявляют пластичность и коррозионную стойкость. При определенных концентрациях РЗМ и ПМ возможно получение алюминиевых сплавов в аморфном и нанокристаллическом состояниях. В некристаллических фазах эти объекты проявляют более высокие механические характеристики, чем в кристаллическом состоянии. Рассматриваемые объекты применяются в оборонной промышленности в качестве защитных покрытий авиационной техники, работающей при термических нагрузках, а также являются перспективными материалами для подложек тонкопленочных транзисторов в TFT -LCD устройствах.

Согласно существующим представлениям, основным кластерообразующим элементом расплавов Al-РЗМ являются ассоциаты $Al_2PЗМ$ [1,3], которые, в свою очередь, имеют склонность к полимеризации, что резко повышает способность расплавов к аморфизации. Проведенные ранее экспериментальные и теоретические исследования сплавов Al-РЗМ [1-3] и интерметаллических соединений $Al_{11}PЗМ_3$ и $Al_3PЗМ$ [3] показали, что образования из диалюминида РЗМ существуют в расплавах даже при существенных перегревах над ликвидусом. Из результатов термодинамического моделирования следует, что эти ассоциаты могут существовать при температурах выше 2000 К. Однако, данная гипотеза пока не нашла прямого экспериментального подтверждения: имеющиеся в литературе данные по строению и физическим свойствам интерметаллических соединений $Al_2PЗМ$ получены, в основном, для низких температур, а результаты для $T > 300$ К весьма ограничены и противоречивы.

В тоже время, важной проблемой является исследование характера взаимодействия легирующих примесей РЗМ и ПМ с алюминиевой матрицей, а также изучение влияния добавок этих компонентов на электронное строение и магнитные свойства сплавов Al-РЗМ и Al-ПМ-РЗМ.

Учитывая вышесказанное, экспериментальное исследование физических свойств чувствительных к изменению электронной структуры, например, магнитной восприимчивости соединений $Al_2PЗМ$ и сплавов Al-РЗМ, Al-ПМ-РЗМ в кристаллическом и жидком состояниях представляется актуальным.

В качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны интерметаллические соединения $Al_2PЗМ$ и сплавы Al-Y, Al-Ni-РЗМ в области богатой алюминием.

Цель работы: Экспериментальное исследование магнитной восприимчивости интерметаллических соединений $Al_2PЗМ$ ($PЗМ=Y, La, Ce, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb$) и сплавов Al-Y, Al-Ni-РЗМ ($PЗМ=Y, La, Ce$) стеклообразующих составов при высоких температурах, включая область твердого и жидкого состояний.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

- Провести модернизацию экспериментальной установки и ее калибровку по ряду чистых металлов (Al, Bi, Co, Fe, Mn, Ta, Zr, Ce, Sm, Gd, Dy, Ho).

- Исследовать температурные, временные и полевые зависимости магнитной восприимчивости интерметаллических соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ ($\text{PЗМ}=\text{Y, La, Ce, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb}$) и Al-Ni-PЗМ ($\text{PЗМ}=\text{Y, La, Ce}$) в кристаллическом и жидком состояниях в широком диапазоне температур ($T = 290 \div 1900 \text{ K}$) и полей ($B = 0,3 \div 1,3 \text{ Тл}$).
- Изучить температурные, концентрационные и временные зависимости магнитной восприимчивости сплавов Al-Y в твердом и жидком состояниях.
- Из экспериментальных данных рассчитать параметры электронной структуры соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ и сплавов Al-Y, Al-Ni-PЗМ .
- Установить механизм влияния иттрия на магнитную восприимчивость и параметры электронной структуры сплавов Al-Y , а также никеля и редкоземельных металлов на электронное строение сплавов Al-Ni-PЗМ ($\text{PЗМ}=\text{Y, La, Ce}$).

Научная новизна

В работе впервые:

- Проведены экспериментальные исследования магнитной восприимчивости интерметаллических соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ ($\text{PЗМ}=\text{Y, La, Ce, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb}$) и сплавов Al-Y и Al-Ni-PЗМ ($\text{PЗМ}=\text{Y, La, Ce}$) в широком интервале температур ($T = 290 \div 1900 \text{ K}$) и полей ($B=0,3-1,3 \text{ Тл}$), включая область твердого и жидкого состояния. Для соединений Al_2Gd и Al_2Dy изучена плотность.
- Для всех изученных соединений и сплавов обнаружен рост магнитной восприимчивости, начинающийся выше температуры плавления соответствующего интерметаллида $\text{Al}_2\text{PЗМ}$. У соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ ($\text{PЗМ}=\text{Ce, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb}$) зафиксировано наличие зависимости магнитной восприимчивости от приложенного магнитного поля в жидкой фазе.
- Установлено, что концентрационные зависимости восприимчивости для сплавов Al-Y имеют линейный вид с разными коэффициентами наклона в твердом и жидком состояниях.
- Температурные зависимости магнитной восприимчивости самария и интерметаллического соединения Al_2Sm описаны с помощью парамагнетизма Ван-Флека с учетом переменной валентности и вклада электронов проводимости. Определено изменение эффективной валентности самария в металле и соединении Al_2Sm с ростом температуры.
- Рассчитаны характеристики электронной структуры соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ и сплавов Al-Y, Al-Ni-Y(Ce) . Установлено, что в соединениях $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ эффективный магнитный момент, приходящийся на атом PЗМ , меньше, чем для свободного иона R^{3+} .

Защищаемые положения:

- Рост магнитной восприимчивости интерметаллических соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ ($\text{PЗМ}=\text{Y, La, Ce, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb}$) и сплавов Al-Y, Al-Ni-PЗМ ($\text{PЗМ}=\text{Y, La, Ce}$), начинающийся выше температуры плавления соответствующего соединения $\text{Al}_2\text{PЗМ}$.
- В соединениях $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ эффективный магнитный момент, приходящийся на атом PЗМ , имеет меньшие значения, чем свободный ион PЗМ^{3+} .

- Атомы РЗМ в соединениях $Al_2PЗМ$ и сплавах $Al-Y$, $Al-Ni-PЗМ$ образуют направленные связи с атомами алюминия.
- Изменение эффективной валентности Sm в металле и интерметаллическом соединении Al_2Sm с увеличением температуры.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием апробированных и контролируемых методик, применением современных методов статистической обработки экспериментальных данных, корректной оценкой погрешности измерений, воспроизводимостью результатов эксперимента и сравнением их с имеющимися литературными данными по магнитным свойствам металлов и интерметаллических соединений в твердом и жидком состояниях.

Практическая значимость работы

Сплавы $Al-PЗМ$ и $Al-PЗМ-ПМ$, обладающие достаточно высокой прочностью и относительно малой плотностью, являются перспективными конструкционными материалами. Полученные экспериментальные данные о магнитной восприимчивости и рассчитанные характеристики электронной структуры могут быть использованы для построения модели, описывающей механизм влияния примесных атомов в кристаллическом и жидком алюминии, и для оптимизации температурных режимов выплавки сплавов и соединений алюминия с редкоземельными и 3d-переходными металлами.

Результаты для чистых металлов могут быть использованы в качестве справочных данных.

Личный вклад автора

Автором подготовлены образцы для исследований; проведена калибровка экспериментальной установки по чистым металлам; исследованы температурные, временные, концентрационные и полевые зависимости магнитной восприимчивости интерметаллических соединений $Al_2PЗМ$ и сплавов $Al-Y$, $Al-Ni-PЗМ$ ($PЗМ=Y, La, Ce$); проведена обработка полученных данных. Совместно с Филипповым В.В. автоматизирована установка по измерению магнитной восприимчивости.

Обсуждение экспериментальных результатов и их интерпретация проводились совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Апробация работы

Основные результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на следующих международных и российских конференциях: конференции молодых учёных «КоМУ – 2008, 2011», Ижевск, Россия, 2008, 2011; конференции «Математическое и компьютерное моделирование технологических процессов - 2008», (ММТ – 2008), Ариель, Израиль, 2008; V и VI Российских научно-технических конференциях «Физические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург, Россия, 2009, 2011; школе-семинаре «44-ая Школа ПИЯФ РАН по физике конденсированного состояния», (ФКС -2010), Гатчина, Россия, 2010; Международной конференции по интерметаллическим соединениям (IMC-XI), Львов, Украина, 2010; Международной конференции по жидким и аморфным металлам (LAM-XIV), Рим, Италия, 2010; конференции «Компьютерное

моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, Россия, 2010; 17-ой Международной конференции «Кристаллические соединения переходных элементов» (SCTE-2010), Анси, Франция, 2010; Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-13), Новосибирск, Россия, 2011.

Работа выполнена на кафедре общей физики и естествознания в соответствии с планами научно-исследовательских работ, проводимых в НИЦ «Расплав» Института физики и технологии ФГБОУ ВПО УрГПУ; грантов РФФИ: №№ 06-08-01290-а и 07-02-01049-а, Федеральной целевой программы ФЦП НК-255/1.

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 5 статьях в рецензируемых научных журналах (4 входят в перечень российских журналов ВАК, 1 – в зарубежном журнале), 3 статьях в сборниках научных трудов и 10 тезисах докладов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 145 страницах, содержит 12 таблиц и 64 рисунка. Список цитируемой литературы включает 171 наименование работ отечественных и зарубежных авторов.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, ее цель, отражены научная новизна и практическая ценность результатов исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы по строению и свойствам интерметаллических соединений Al_2P_3M и сплавов $Al-Y$ и $Al-Ni-P_3M$.

Соединения Al_2P_3M , обнаруженные во всех системах алюминия с редкоземельными металлами, являются модельными объектами для выяснения свойств широкого класса соединений, имеющих кубическую решетку типа фаз Лавеса ($MgCu_2$). Основная часть работ посвящена исследованию магнитных свойств и электронной структуры соединений Al_2P_3M при низких температурах, редко превышающих 300 К, и практически нет исследований в жидком состоянии. Значения эффективного магнитного момента, приходящегося на атом редкоземельного металла, в парамагнитном состоянии по результатам разных измерений различаются между собой.

Сплавы $Al-Y$ богатые алюминием обладают хорошими механическими свойствами, такими как высокая прочность и твердость, хорошая коррозионная стойкость. Имеющиеся в литературе работы посвящены, в основном, исследованию структуры сплавов $Al-Y$ в различных температурных интервалах. Результаты изучения вискозиметрии, калориметрии, ЭДС, электросопротивления расплавов $Al-Y$ указывают на их микрогетерогенное строение, с наличием микрогруппировок $Al_xP_3M_y$, однако истинный состав и свойства этих микрогруппировок неизвестны.

Сплавы $Al-Ni-P_3M$ являются востребованными в промышленности материалами для нанесения покрытий и использования в микроэлектронике. Экспериментальные данные по физическим свойствам сплавов $Al-PM-P_3M$ при низких температурах указывают на сложность их электронной структуры. Результаты вискозиметрии и

рентгеновской дифрактометрии расплавов Al-Ni-PЗМ указывают на неоднородное строение этих объектов, сохраняющееся даже при больших перегревах над линией ликвидус. Между тем, работ по изучению электрических и магнитных свойств данных сплавов при высоких температурах и, особенно, в жидком состоянии, практически нет.

В конце главы сформулированы основные задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описана методика экспериментальных исследований магнитной восприимчивости. В настоящей работе была использована установка, в которой реализован метод Фарадея. Экспериментальная установка была автоматизирована (совместно с Филипповым В.В.), а проведенная настройка регистрационной системы и подробная калибровка позволили установить точность в определении магнитной восприимчивости $\pm 2\%$.

В широком интервале температур исследована магнитная восприимчивость ряда чистых металлов (Al, Bi, Co, Fe, Mn, Ta, Zr, Ce, Sm, Gd, Dy, Ho). Полученные кривые $\chi(T)$ свидетельствуют о хорошем согласии большинства результатов с известными литературными данными, причем как для парамагнитных, так и для диамагнитных веществ.

В этой же главе приводятся химический и фазовый составы исследованных образцов. Интерметаллические соединения $Al_2PЗМ$ ($PЗМ = Y, La, Ce, Sm, Dy, Ho, Gd, Yb$) были синтезированы из алюминия (99,999 вес. %) и редкоземельных металлов чистотой не хуже 99,85 масс. %. Слитки были получены путем тройного переплава в дуговой печи в атмосфере аргона. Сплавы $Al_{100-x}Y_x$ ($x = 1; 2; 3; 4; 6; 8; 10$ ат. %) были получены из алюминия (99,999 масс. %) и аттестованного интерметаллического соединения Al_3Y путем переплава в печи сопротивления при температуре 1850 К в течение 20-25 мин. в инертной атмосфере высокочистого гелия в тиглях из оксида бериллия. Перед сплавлением в гелии образцы Al-Y рафинировались в динамическом вакууме до температуры 950-1000 К с целью удаления оксидной пленки. Химический состав образцов был определен атомно-эмиссионным методом на анализаторе Spectrum Flame Modula S. Качественный и количественный фазовый состав интерметаллических соединений $Al_2PЗМ$ были получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1. Образцы для исследований магнитной восприимчивости сплавов Al-Ni-PЗМ ($PЗМ=Y, La, Ce$) были получены и аттестованы в Институте металлофизики им. Курдюмова НАН Украины и предоставлены проф. В.В. Масловым.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований магнитной восприимчивости интерметаллических соединений $Al_2PЗМ$ и сплавов Al-Y и Al-Ni-PЗМ при высоких температурах.

Для интерметаллических соединений $Al_2PЗМ$ ($PЗМ = Y, La, Ce, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb$) исследовалась магнитная восприимчивость в широком интервале температур ($T = 290 - 2000$ К) и магнитных полей ($B = 0.3 - 1.3$ Тл), охватывая твердое и жидкое состояния. Температурные зависимости восприимчивости интерметаллических соединений $Al_2PЗМ$ представлены на рисунках 1-3.

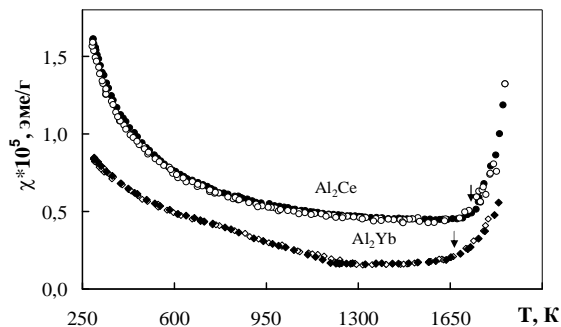


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости интерметаллических соединений Al_2Ce и Al_2Yb . Темные точки - нагрев, светлые точки - охлаждение. Стрелками указаны температуры плавления соединений.

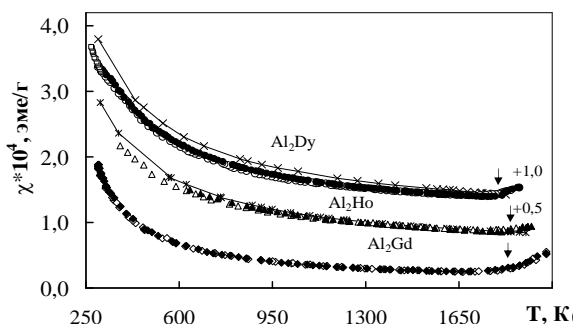


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости интерметаллических соединений Al_2Gd , Al_2Dy и Al_2Ho . Темные точки - нагрев, светлые точки - охлаждение. Стрелками указаны температуры плавления соединений. Литературные данные: \square - [4]; \times , \triangle - [5]; +0,5; +1,0 - смещение графиков по вертикальной оси.

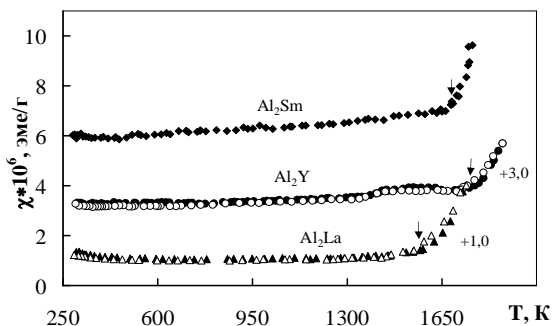


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости интерметаллических соединений Al_2Y , Al_2La и Al_2Sm . Темные точки - нагрев, светлые точки - охлаждение. Стрелками указаны температуры плавления соединений. +1,0; +3,0 - смещение графиков по вертикальной оси.

Установлено, что значения магнитной восприимчивости соединений Al_2Ce , Al_2Dy , Al_2Ho и Al_2Gd в твердом состоянии уменьшаются, следуя закону Кюри-Вейсса (рис.1-2. зависимости $\chi(T)$ для интерметаллических соединений Al_2Dy и Al_2Ho представлены совместно с известными литературными данными). Исследования восприимчивости интерметаллического соединения Al_2Yb выявили более сложный характер температурной зависимости $\chi(T)$. Ход последней следует классическому закону Кюри-Вейсса только в интервале температур от комнатной до $T = 1250$ К. При этой температуре зафиксирован отчётливый излом на политерме магнитной восприимчивости (рис.1). В жидком состоянии для этих соединений обнаружено возрастание магнитной восприимчивости с увеличением температуры. Измерения магнитной восприимчивости соединения Al_2La показали, что данный материал обладает крайне низкими абсолютными значениями χ . В интервале температур $T = 290-900$ К величина χ изменяется от $3.5 \cdot 10^{-7}$ до $0.8 \cdot 10^{-7}$ эме/г (рис.3). Данная зависимость не описывается обобщенным законом Кюри-Вейсса. Выше $T=900$ К и вплоть до точки плавления значения восприимчивости меняются незначительно, при этом температурный коэффициент имеет положительные значения. Необычный характер зависимости магнитной восприимчивости обнаружен и для соединений Al_2Sm и Al_2Y (рис.3). Значения χ этих интерметаллидов увеличиваются с ростом температуры во всем исследуемом температурном интервале. Выше точек плавления соединений зафиксировано значительное, нелинейное увеличение восприимчивости с ростом температуры. Для всех интерметаллических соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ была исследована зависимость магнитной восприимчивости от величины приложенного внешнего магнитного поля в интервале $B = 0,3 - 1,3$ Тл при разных температурах. Для всех соединений (кроме Al_2Y и Al_2La) зафиксированы зависимости $\chi(B)$ в жидком состоянии, тогда как в твёрдом состоянии они не наблюдаются.

Для двух образцов были исследованы временные зависимости магнитной восприимчивости в жидком состоянии. Для Al_2Ce выдержка была 90 минут при температуре $T_1 = 1773$ К и 120 минут при $T_2 = 1823$ К (рис.4). Для образца Al_2Gd магнитная восприимчивость измерялась в течение 90 минут при температуре $T = 1840$ К. Установлено, что в пределах заявленной погрешности (± 2 %) магнитная восприимчивость не зависит от времени, а, следовательно, никаких релаксационных процессов не происходит и экспериментальные данные получены для расплавов, находящихся в равновесном состоянии.

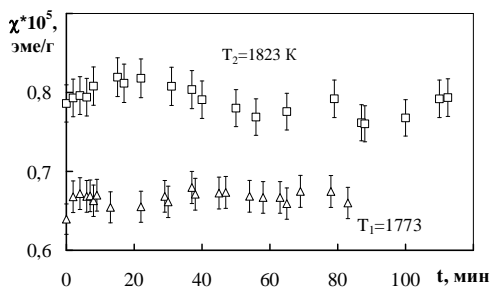


Рис. 4. Временные зависимости магнитной восприимчивости интерметаллида Al_2Ce , Δ - зависимость $\chi(t)$ при $T_1 = 1773$ К; \square - зависимость $\chi(t)$ при $T_2 = 1823$ К.

Во второй части данной главы представлены результаты исследования магнитной восприимчивости доэвтектических ($x = 1; 2$ ат.%), эвтектического ($x = 3$

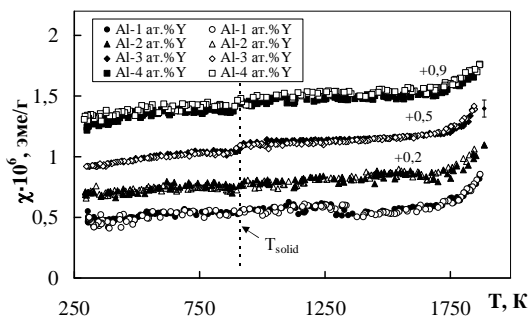


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости сплавов $Al_{100-x}Y_x$ ($x = 1; 2; 3; 4$). Цифры (+0,2; +0,5; +0,9) означают смещение графиков по вертикальной оси. Темные символы - нагрев; светлые - охлаждение.

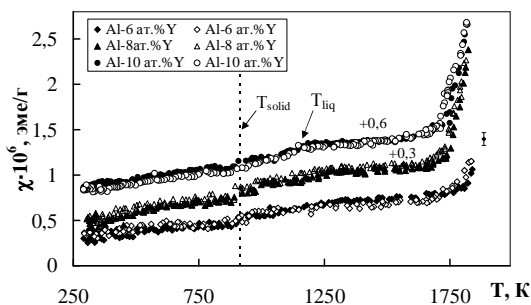


Рис. 6. Температурные зависимости магнитной восприимчивости сплавов $Al_{100-x}Y_x$ ($x = 6; 8; 10$). Цифры (+0,3; +0,6) означают смещение графиков по вертикальной оси. Темные символы - нагрев; светлые - охлаждение.

ат. %) и заэвтектических ($x = 4; 6; 8; 10$ ат. %) сплавов $Al_{100-x}Y_x$, а также интерметаллического соединения Al_3Y . Установлено, что во всем изученном температурном интервале магнитная восприимчивость сплавов Al-Y немонотонно возрастает; при этом в интервале $T = 300-1760$ К абсолютные значения свойства увеличиваются примерно в два раза (рис.5 и 6). На зависимостях $\chi(T)$ обнаружены изменения в виде небольшого скачка при температурах, близких к $T = 910-915$ К. Данный скачок становится более выраженным при увеличении концентрации иттрия. Согласно фазовой диаграмме системы Al-Y [6], температура скачка соответствует солидусу для данных сплавов. При температуре ликвидус на политермах $\chi(T)$ никаких изменений не зафиксировано. Исключение составляет сплав $Al_{90}Y_{10}$, для которого отмечено изменение угла наклона графика. Это значит, что при плавлении данных сплавов не происходит значительных изменений на уровне электронной подсистемы. Выше температуры 1740-1750 К для всех

образцов зарегистрирован рост магнитной восприимчивости. Однако в сплавах с малой концентрацией редкоземельного элемента данная аномалия несколько «размазана» по температуре. С увеличением концентрации иттрия аномальное поведение восприимчивости становится более ярким: при увеличении температуры на ~ 100 К значения восприимчивости увеличиваются на 30-40 % у сплавов с концентрацией иттрия 1-6 ат. %, и примерно в два раза для образцов с 8 и 10 ат. % Y. Данная аномалия не испытывает переохлаждения. Гистерезиса магнитной восприимчивости в пределах заявленной погрешности не обнаружено.

С использованием полученных экспериментальных данных построены зависимости магнитной восприимчивости сплавов Al-Y от концентрации иттрия при различных температурах (рис.7 и 8). Установлено, что в твердом состоянии

магнитная восприимчивость исследуемых образцов линейно уменьшается с увеличением концентрации редкоземельного металла в сплаве. Концентрационные зависимости магнитной восприимчивости в жидком состоянии имеют различный вид: например, при температуре $T = 973$ К χ практически не меняется с увеличением содержания иттрия, а при более высоких температурах - линейно увеличивается с ростом концентрации иттрия в сплаве. В результате проведенных изотермических выдержек в течение 120 минут, установлено, что в пределах заявленной погрешности, значения магнитной восприимчивости сплавов Al-Y постоянны.

Так как изучаемые сплавы Al-Y представляют собой смесь фаз чистого алюминия и первого интерметаллического соединения Al_3Y , то нами была изучена магнитная восприимчивость Al_3Y в кристаллическом и жидком состояниях. Обнаружено, что в кристаллическом состоянии в интервале $T = 300$ -1250 К значения χ линейно увеличиваются от $\chi = 0,1 \cdot 10^{-6}$ до $\chi = 0,43 \cdot 10^{-6}$ эме/г (рис. 9). На политерме $\chi(T)$ имеется излом при температуре ~ 915 -918 К, что соответствует полиморфному превращению соединения из низкотемпературной фазы α - Al_3Y в высокотемпературную β - Al_3Y [6]. При $T = 1253$ К происходит перитектическая реакция $Al_3Y \leftrightarrow L + Al_2Y$. При данной температуре восприимчивость образца увеличивается скачком практически в два раза. В двухфазной области и жидком состоянии магнитная восприимчивость слабо меняется вплоть до $T = 1740$ К. Выше 1740 К отмечено резкое возрастание значений χ . Температура аномалии совпадает с точкой плавления самого тугоплавкого интерметаллического соединения Al_2Y в системе.

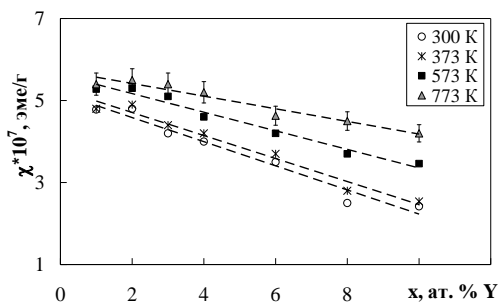


Рис. 7. Концентрационные зависимости магнитной восприимчивости сплавов $Al_{100-x}Y_x$ в твердом состоянии при различных температурах.

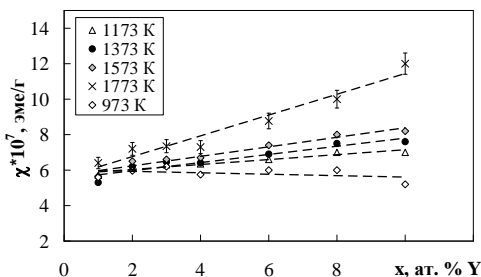


Рис. 8. Концентрационные зависимости магнитной восприимчивости сплавов $Al_{100-x}Y_x$ в жидком состоянии при различных температурах.

Дополнительно были проведены исследования структуры и микроструктуры сплава $Al_{90}Y_{10}$ в центре коллективного пользования ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Для этого было задействовано следующее оборудование: рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance и растровый электронный микроскоп JSM 6490 с приставкой для микроанализа и локального структурного анализа отдельных фаз. Рентгенофазовый анализ кристаллического образца показал сложное неоднородное строение сплава $Al_{90}Y_{10}$ с

наличием фаз Al_2Y и AlY_2 . Установлено, что доля оксида Al_2O_3 в образце не превышала 1.02 ат. %, а доля интерметаллидов Al_2Y и AlY_2 в объеме сплава – 2.1 ат. %. Из результатов по растровой микроскопии следует, что микроструктура изучаемого образца представляет собой эвтектическую матрицу $\text{Al} + \text{Al}_3\text{Y}$, в которой случайным образом распределены кристаллиты из Al_3Y (рис.10).

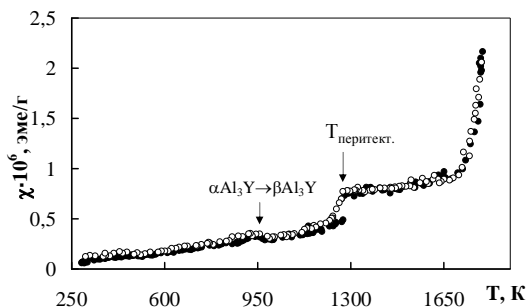


Рис. 9. Температурная зависимость магнитной восприимчивости интерметаллического соединения Al_3Y : ● – нагрев, ○ – охлаждение.

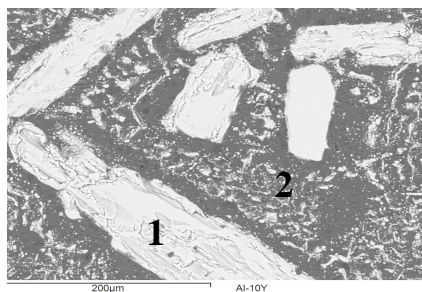


Рис. 10. Микроструктура сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, полученная с помощью растровой микроскопии: 1- кристаллы Al_3Y , 2 – эвтектика $\text{Al} + \text{Al}_3\text{Y}$.

В конце главы представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости некоторых аморфизирующих сплавов системы Al-Ni-PЗМ представлены на рис. 11-12. Для образцов составов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ установлено, что в кристаллическом состоянии температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ следует классическому закону Кюри-Вейсса, в точке солидус (913 K) зафиксирована смена температурного коэффициента восприимчивости $d\chi/dT$.

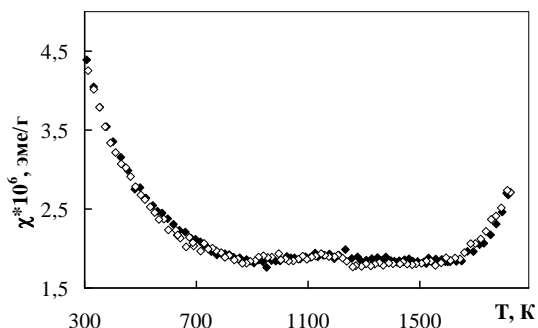


Рис. 11. Температурные зависимости магнитной восприимчивости сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$; ♦ – нагрев, ◇ – охлаждение.

зависимость с положительным температурным коэффициентом.

В двухфазной области, а также в жидком состоянии значения χ практически не зависят от температуры. Для сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ установлена особенность при температуре ($T=1123$ K), которую можно связать с распадом соединения Al_3Ni ($T=1127$ K). Сплав $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$ демонстрирует крайне низкие значения магнитной восприимчивости и линейную температурную зависимость с положительным температурным коэффициентом.

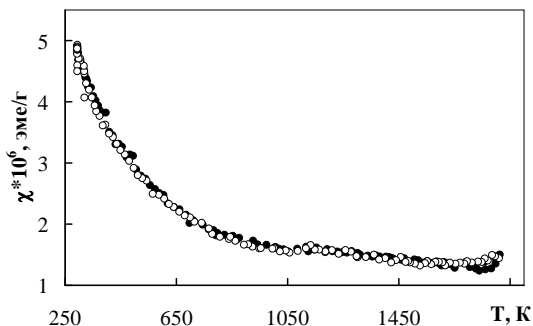


Рис. 12. Температурная зависимость магнитной восприимчивости сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$; ● – нагрев, ○ – охлаждение

свойства для всех исследованных образцов зафиксирован не был.

В четвертой главе проведены оценки параметров электронной структуры интерметаллических соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ и сплавов Al-Ni-PЗМ ($\text{PЗМ}=\text{Y, La, Ce}$) и Al-Y .

Экспериментальные зависимости $\chi(T)$ магнитной восприимчивости соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$, за исключением Al_2Y , Al_2La и Al_2Sm , в кристаллическом состоянии были аппроксимированы обобщенным законом Кюри-Вейсса:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}, \quad (1)$$

где C – постоянная Кюри, Θ – парамагнитная температура Кюри, χ_0 – температурно-независимый вклад в магнитную восприимчивость, определяемый только плотностью электронных состояний на уровне Ферми.

Плотность состояний на уровне Ферми находилась из следующего уравнения:

$$\chi_0 \cong 2N_A M^{-1} \mu_B^2 N(E_F) \zeta, \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро, M – молярная масса, μ_B – магнетон Бора, $N(E_F)$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми, ζ – фактор обменного усилени (для редкоземельных металлов обычно $\zeta = 1.5$ [7]).

Так как алюминий является слабомагнитным материалом, то эффективный магнитный момент рассчитывался только на атом редкоземельного элемента по следующей формуле:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B C M}{\alpha N_A (\mu_B)^2}}, \quad (3)$$

где k_B – постоянная Больцмана, M , α – молярная масса и атомная доля РЗМ в соединении соответственно.

Результаты расчётов электронных характеристик для изученных соединений в сравнении с литературными данными представлены в таблице 1. Установлено, что температурно-независимый вклад в магнитную восприимчивость (χ_0) составляет не менее 5 % от общей восприимчивости при комнатной температуре практически для

Временные зависимости магнитной восприимчивости при различных температурах в течение 300 минут в жидком состоянии показали неизменность значений χ в пределах заявленной погрешности.

Для всех изученных сплавов Al-Ni-PЗМ было обнаружено увеличение восприимчивости выше температуры $\sim 1670\text{-}1750$ К. Эта аномалия не испытывает переохлаждения. Гистерезис

всех образцов. Этот факт указывает на существенный вклад электронов проводимости в магнитную восприимчивость для соединений данного класса.

Таблица 1. Параметры электронной структуры интерметаллических соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$

$\text{Al}_2\text{PЗМ}$	$\chi_0 \cdot 10^6$, эмс/г	$C \cdot 10^3$, эмс·К/г	$N(E_F)$, эВ^{-1}	θ , К	θ , К лит. данные	μ_{eff} , μ_B	μ_{eff} , μ_B лит. данные для $\text{Al}_2\text{PЗМ}$	μ_{eff} , μ_B для чистых РЗМ
Al_2Ce	2,1	3,06	2,8	5	-33+9[8]	2,1	2,5 [8]	2,54[8]
Al_2Gd	3,75	30,6	5,4	187	180 [9]	7,2	7,92 [9]	7,98[9]
Al_2Dy	4,82	54,6	7,14	73	68 [9] 33 [5]	9,7	9,7 [9] 10,98 [5]	10,65[9]
Al_2Ho	5,1	56	7,7	45	35 [5]	9,9	10,8 [5]	11,2[9]
Al_2Yb	1,7	2,8	2,6	11	-	2,3	-	4,5[9]

Парамагнитная температура Кюри Θ меняется немонотонным образом от номера РЗМ в периодической системе. Максимальное значение $\Theta = 187$ К установлено для соединения Al_2Gd , а минимальное значение $\Theta = 5$ К для Al_2Ce . Парамагнитная температура Кюри, как известно, учитывает взаимодействие магнитных моментов между собой и с внутрикристаллическим полем. Известно, что для магнитоупорядоченных веществ существует корреляция между точками магнитных превращений (Нееля, Кюри) и парамагнитной температурой Кюри [7]. Как показывает расчет (см. табл.1), для фаз Лавеса $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ это правило тоже выполняется, особенно хорошо для соединений с тяжелыми РЗМ.

Рассчитанные нами эффективные магнитные моменты, приходящиеся на атом редкоземельного металла, удовлетворительно согласуются с литературными данными, за исключением данных работы [5]. Установлено, что эффективный магнитный момент, приходящийся на атом РЗМ в соединениях $\text{Al}_2\text{PЗМ}$, меньше, чем на ионе PЗМ^{3+} . Этот факт, скорее всего, свидетельствует о том, что атомы редкоземельных элементов в изучаемых соединениях находятся не в состоянии PЗМ^{3+} , как считалось ранее [5,8], а образуют направленные связи, по типу ковалентных, с атомами алюминия (данная идея была высказана ранее авторами в работах по исследованию сплавов Al -РЗМ и интерметаллических соединений $\text{Al}_3\text{PЗМ}$ ($\text{Al}_{11}\text{PЗМ}_3$) [1-3]). В формировании направленных связей участвуют 4f-электроны, т. е. происходит их частичная делокализация с ионов РЗМ. Это приводит к понижению эффективного магнитного момента, приходящегося на атом редкоземельного элемента. При плавлении интерметаллических соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ направленные связи начинают разрушаться, 4f-электроны вновь локализируются на атоме РЗМ, что приводит к росту магнитного момента на атоме и, как следствие, магнитной восприимчивости образца в целом, что и наблюдается в эксперименте при высоких температурах. Рост магнитной восприимчивости не прекращается при значительных перегревах над точкой плавления, следовательно, ассоциаты $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ разрушаются постепенно и продолжают существовать при достаточно высоких температурах в жидком состоянии.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости соединений Al_2Y и Al_2La не удастся описать законом Кюри-Вейсса. Данные соединения в твердом состоянии обладают малыми абсолютными значениями χ , которые меньше

значений восприимчивости для алюминия. Вероятнее всего, восприимчивость будет определяться парамагнетизмом электронов проводимости χ_0 и тогда, используя уравнение (2), можно найти плотность состояний вблизи уровня Ферми (табл. 2) в интервале температур $T=300-1650$ К.

Таблица 2. Плотность состояний близки уровня Ферми соединений $Al_2PЗМ$			
$Al_2PЗМ$	$N(E_F)$, эВ ⁻¹ при $T=300$ К	$N(E_F)$, эВ ⁻¹ при $T=1650$ К	$N(E_F)$, эВ ⁻¹ лит. данные
Al_2Y	0,30	0,59	0,66 [10]
Al_2La	0,35	0,50	0,74 [10]

Образцы Al_2Y и Al_2La обладают довольно низкими значениями $N(E_F)$, что может свидетельствовать о том, что уровень Ферми здесь приходится на локальный минимум кривой $N(E)$. Рост магнитной восприимчивости в жидком состоянии, скорей всего, связан с разрушением направленных связей между атомами алюминия и атомами РЗМ.

Установленная нами зависимость магнитной восприимчивости от внешнего магнитного поля, наблюдающаяся для некоторых интерметаллических соединений в жидком состоянии, может означать, что в расплаве существуют кластеры с магнитным упорядочением. Скорей всего, это ассоциаты $Al_2PЗМ$, которые объединяются в цепи и сети различных конфигураций. Соседние квазимолекулы $Al_2PЗМ$ выстраиваются антипараллельно (или параллельно) друг другу своими магнитными моментами [11]. Именно это обуславливает появление полевой зависимости магнитной восприимчивости в жидком состоянии и является дополнительным подтверждением существования ассоциатов $Al_2PЗМ$ в исследуемых расплавах.

Для объяснения полученных результатов по магнитной восприимчивости самария (рис.13) и диалюминида самария (рис.14) использовали представления о том, что свойства самария и его соединений определяются нестабильностью 4f-состояний, в силу чего самарий проявляет переменную валентность (ПВ) от Sm^{3+} до Sm^{2+} .

Проведена интерпретация полученных экспериментальных данных в кристаллическом состоянии в рамках классической теории Ван-Флека.

Известно, что в случае слабых полей ($\mu_B H \ll k_B T$) восприимчивость 1 моля вещества неупорядоченного магнетика можно представить в следующем виде [7]:

$$\chi(T) = \frac{N_A \mu_B^2}{3k_B T} + N_A \bar{\alpha} - \frac{N_A e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle, \quad (4)$$

где первое слагаемое характеризует ориентационный парамагнетизм локализованных магнитных моментов, второе и третье слагаемые - ванфелековский парамагнетизм и прецессионный диамагнетизм соответственно.

Для большинства редкоземельных элементов, их сплавов и соединений температурная зависимость магнитной восприимчивости может быть описана по формуле (4), где второе слагаемое может быть представлено в следующем виде:

$$N_A \bar{\alpha} = \frac{N_A \mu_B^2}{6(2J+1)} \left[\frac{F(J+1)}{E_{J+1} - E_J} + \frac{F(J)}{E_J - E_{J-1}} \right], \quad (5)$$

где $F(J) = \frac{1}{J}[(S+L+1)^2 - J^2] \cdot [J^2 - (S-L)^2]$, J , S , L – величины полного, спинного и орбитального механических моментов соответственно; E_{J-J} ; E_J ; E_{J+1} – значения энергий соответствующих мультиплетов.

Для некоторых редкоземельных элементов, таких как самарий и европий, реализуется ситуация, когда ширина мультиплетов соизмерима с тепловой энергией $\Delta E_J \approx k_B T$. В данном случае полное число атомов системы разделяется на группы с заданным значением полного механического момента: $N = N_{J_1} + N_{J_2} + N_{J_3} \dots$

Следовательно, температурная зависимость магнитной восприимчивости для случая средних мультиплетов может быть записана в следующем виде:

$$\chi(T) = \frac{N \sum_{J=|L-S|}^{L+S} \left\{ \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} + \bar{\alpha} \right\} (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)}{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)}, \quad (6)$$

где g_J – фактор Ланде [7].

Второе слагаемое в числителе уравнения (6) для самария и европия весьма существенно и обладает экспоненциальной температурной зависимостью. Необходимо отметить, что уравнение (6) основано на предположении отсутствия взаимодействия между ионами металла, а также не учитывают вклад от электронов проводимости.

Для самария учет межионного взаимодействия и влияния кристаллического поля, как следует из [7], не обязателен, т.к. вклад этих факторов крайне незначителен. Однако необходимо учесть парамагнетизм электронов проводимости.

Из экспериментальных данных по магнитной восприимчивости Sm и Al₂Sm вычтем χ коллективизированных электронов. Плотность состояний на уровне Ферми для чистого самария $N(E_F) \approx 0.2$ эВ⁻¹; для диалюминида самария $N(E_F) \approx 0.25$ эВ⁻¹. Для самария и Al₂Sm функция $N(E)$ проходит через глубокий и широкий минимум, приходящийся на энергию Ферми. Следовательно, для этих объектов изменение температуры не приведет к существенным изменениям значений $N(E_F)$. Таким образом, полагая постоянным значение $N(E_F)$ для α и β -фазы самария, можно оценить вклад электронов проводимости в общую магнитную восприимчивость (Sm: $\chi_0 = 0.9 \cdot 10^{-7}$ эме/г; Al₂Sm: $\chi_0 = 1.9 \cdot 10^{-7}$ эме/г).

Разностная кривая $\chi_{\text{эксп}} - \chi_0$, будет определяться вкладом Ван-Флека. На рис.13 и 14 представлены результаты теоретических расчетов, выполненных по уравнению (6) при различных значениях постоянной экранирования σ . Из рисунков видно, что увеличение значений магнитной восприимчивости при повышении температуры более значительно, чем предсказывает простая теория. Эти отклонения могут быть связаны с изменениями, происходящими в расположении энергетических уровней электронов при увеличении температуры и, как следствие, переменной валентностью самария.

Как было отмечено выше, металлический самарий проявляет основную валентность 3+, но с увеличением температуры кроме ионов Sm³⁺ появляется некоторая доля ионов Sm²⁺, т.е. происходит частичная локализация 4f-электронов

$4f^5 5d^1 6s^2 \rightarrow 4f^6 5d^0 6s^2$. В случае трехвалентного самария основным термом является ${}^6H_{5/2}$, однако при высоких температурах оказывает существенный вклад и терм ${}^6H_{7/2}$. Для двухвалентного самария ширина основного термина 7F_0 $\Delta E_J \leq k_B T$ уже при температуре $T=300$ К и, следовательно, основной вклад в восприимчивость будет определяться термом 7F_1 . Учитывая вышесказанное, представим восприимчивость в виде:

$$\chi(T) = (1 - \alpha)\chi(Sm^{3+}) + \alpha\chi(Sm^{2+}), \quad (7)$$

где α и $1 - \alpha$ – соответствующие доли ионов самария Sm^{2+} и Sm^{3+} ; $\chi(Sm^{3+})$ и $\chi(Sm^{2+})$ рассчитываются по формуле (6) с $\sigma = 35$.

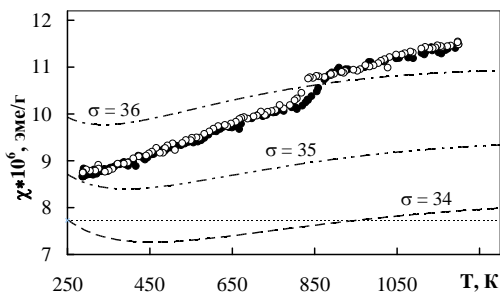


Рис. 13. Температурная зависимость магнитной восприимчивости самария. Штрихпунктирные кривые – зависимости $\chi(T)$, рассчитанные по формуле (6).

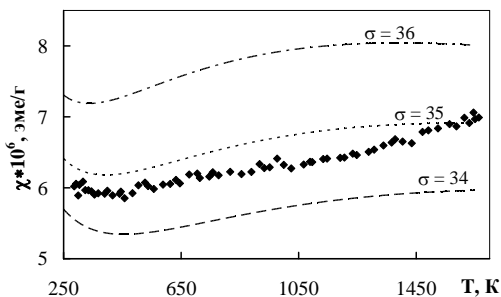


Рис. 14. Температурная зависимость магнитной восприимчивости диалюминида самария. Штрихпунктирные кривые – зависимости $\chi(T)$, рассчитанные по формуле (6).

Варьируя доли ионов разной валентности, наилучшее согласие с экспериментальными данными для α -Sm получаем при значениях $\alpha=0.025$ при $T=300$ К и $\alpha=0.183$ при $T=830$ К. В свою очередь для β -фазы самария получаем $\alpha=0.275$ при $T=870$ К и $\alpha=0.40$ при $T=1200$ К. Отсюда можно оценить изменение эффективной валентности (Z) самария, происходящее с ростом температуры. Нами показано, что $Z=2.97$ - 2.60 в интервале температур $T=300$ - 1200 К. Для соединения Al_2Sm наилучшее согласие с экспериментом наблюдается при $\alpha=0.05$ при $T=300$ К и $\alpha=0.31$ при $T=1650$ К. При этом $Z=2.95$ - 2.7 .

Таким образом, для самария и интерметаллического соединения Al_2Sm удается удовлетворительно описать экспериментальные зависимости магнитной восприимчивости в рамках теории парамагнетизм Ван Флека с учетом изменения валентности самария и вклада электронов проводимости.

Магнитная восприимчивость всех изученных составов Al-Y растет с увеличением температуры, что нетипично для классических парамагнетиков. Весьма малые абсолютные значения восприимчивости сплавов Al-Y позволяют предположить, что мы имеем дело с паулиевскими парамагнетиками. В этом случае

магнитная восприимчивость сплавов должна определяться плотностью электронных состояний на уровне Ферми.

Рассчитанные по формуле (2) значения $N(E_F)$ для сплавов Al-Y представлены в таблице 3. В кристаллической фазе плотность электронных состояний на уровне Ферми остается весьма низкой во всем изученном температурном интервале и примерно соответствует плотности состояний для чистого алюминия $N(E_F)=0.2 \text{ эВ}^{-1}$, [7].

Таблица 3. Плотность состояний на уровне Ферми для сплавов Al-Y			
Содержание иттрия в сплаве Al-Y, ат.%	Твердое состояние		Жидкое состояние
	$N(E_F), \text{ эВ}^{-1}$ при T=300 К	$N(E_F), \text{ эВ}^{-1}$ при T=900 К	$N(E_F), \text{ эВ}^{-1}$ при T=1700 К
1	0,21	0,23	0,25
2	0,21	0,24	0,28
3	0,19	0,24	0,31
4	0,18	0,24	0,30
6	0,18	0,24	0,35
8	0,12	0,25	0,42
10	0,12	0,25	0,46
25	0,10	0,20	0,59

Увеличение содержания иттрия в сплавах приводит к небольшому уменьшению $N(E_F)$ при T=300 К и почти не влияет на значение плотности состояний до T=900 К. В жидкой фазе увеличение содержания иттрия сопровождается ростом $N(E_F)$. Некоторое увеличение $N(E_F)$ с ростом температуры связано, скорее всего, с тем, что при повышении температуры зоны сужаются и смещаются вверх по шкале энергий, вызывая тем самым изменение плотности состояний на уровне Ферми [7].

Для сплавов Al-Ni-PЗМ была проведена оценка некоторых параметров электронной структуры путем аппроксимации температурных зависимостей $\chi(T)$ известным уравнением (1) по методу наименьших квадратов в интервале температур $T = 300\text{--}900 \text{ К}$. Плотность состояний на уровне Ферми находилась из уравнения (2), описывающего парамагнетизм коллективизированных электронов.

Магнитные свойства исследованных сплавов определяются легирующими 3d- и 4f- элементами, хотя магнитные состояния этих металлов в данных сплавах неизвестны. Поэтому для всех сплавов была проведена оценка двух типов эффективных магнитных моментов: приходящихся на атом в сплаве (μ_{eff}) и приходящихся на совокупность атомов 3d- и 4f- металлов (μ), по следующим формулам:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3kCM}{N_A(\mu_B)^2}}; \quad \mu = \sqrt{\frac{3kCM}{aN_A(\mu_B)^2}}; \quad (8)$$

где k – постоянная Больцмана, μ_B – магнетон Бора, M , α – молярная масса сплава и атомная доля 3d- и 4f- элементов в сплаве соответственно.

Оценка эффективного магнитного момента, приходящегося на атомы никеля и иттрия в сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, дает довольно высокие значения, нехарактерные для свободных ионов эти металлов. Таким образом, никель и редкоземельный элемент в

данном образце находятся в магнитном состоянии, т.е. атомы обладают магнитными моментами. Можно предположить, что между легирующими атомами возникает сложный характер обменного взаимодействия, обусловленного наличием в сплаве большой доли тройного соединения, обладающего непростой кристаллической структурой $\text{Al}_{16}\text{Ni}_3\text{Y}$ ($\text{Al}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Y}_5$). Так как бинарные соединения Al_3Ni и Al_3Y , входящие в фазовый состав исследованного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, являются крайне слабомагнитными, то магнитные свойства изученного образца, скорее всего, определяются тройным интерметаллическим соединением $\text{Al}_{16}\text{Ni}_3\text{Y}$.

Таблица 4. Параметры электронной структуры сплавов Al-Ni-PЗМ

Состав сплава	$\chi_0 \cdot 10^6$, эмс/г	$\text{C} \cdot 10^4$, эмс \cdot К/г	Θ , К	M, г/моль	$N(E_F)$, эВ^{-1}	μ_{eff} , μ_B	μ , μ_B
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$	0,60	9,69	70	32,61	0,202	0,503	1,396
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$	0,83	8,03	80	36,31	0,310	0,483	1,291

Замена в сплавах Al-Ni-PЗМ иттрия церием, обладающим большим магнитным моментом, должна была бы привести к увеличению эффективного магнитного момента на атоме сплава, однако был получен противоположный результат (см. табл.4). Меньшее значение величины μ_{eff} для образца $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$, чем для сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, может быть объяснено в рамках модели РККИ т.к. атомы иттрия и церия обладают существенно разными ионными радиусами.

Проведенный расчет магнитного момента, приходящийся на совокупность «магнитных» атомов сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$, показывает, что если μ_{eff} для никеля равен нулю, то полученное значения для редкоземельного атома составит ($\mu_{\text{eff}} = 1,8 \mu_B$). Напротив, если предположить, что атомы никеля находятся в магнитном состоянии и обладают магнитным моментом, то взяв его стандартное значения $\mu_{\text{eff}} = 0,6 \mu_B$ для церия будем иметь ($\mu_{\text{eff}} = 1,2 \mu_B$). Отсюда следует, что при любом магнитном состоянии атомов никеля значения эффективного магнитного момента, приходящегося на атом церия, существенно ниже, чем величина, характерная для свободного иона Ce^{3+} .

Увеличение абсолютных значений магнитной восприимчивости, обнаруженное нами выше температур $\sim 1675\text{-}1725$ К, может быть объяснено в рамках модели, сформулированной авторами ранее в работах по исследованию сплавов Al-PЗМ и Al-PЗМ-ПМ [1-3].

Однако, для некоторых сплавов и соединений, в частности, для образцов Al_2Ce и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ наблюдаемый эффект возрастания значений магнитной восприимчивости довольно существенен. Причиной таких эффектов, скорее всего, является не только распад направленных связей, но и изменение магнитного момента на атоме PЗМ с температурой вследствие возбуждения более высоких энергетических состояний. В этом случае, для образцов Al_2Ce и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ всегда имеем долю атомов церия в возбужденном состоянии с большим значением полного механического момента и, соответственно, магнитного момента.

Наличие указанных кластеров ($\text{Al}_2\text{PЗМ}$) в расплавах, скорее всего, обуславливает механизм стеклообразования в этих системах и ответственно за формирование структуры в кристаллическом состоянии.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

При выполнении диссертационного исследования были получены следующие результаты и сформулированы выводы:

1. Исследованы температурные, полевые и временные зависимости магнитной восприимчивости интерметаллических соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ и сплавов Al-Ni-PЗМ . Установлено, что для ряда соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ ($\text{PЗМ}=\text{Ce}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) и сплавов $\text{Al-Ni-Y}(\text{Ce})$ в кристаллическом состоянии зависимость магнитной восприимчивости от температуры следует закону Кюри – Вейсса.
2. Для всех исследуемых интерметаллических соединений и сплавов обнаружено аномальное увеличение значений восприимчивости выше температур, соответствующих точкам плавления интерметаллических соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$.
3. Интерметаллические соединения $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ ($\text{PЗМ}=\text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) в жидком состоянии, обладают зависимостью магнитной восприимчивости от индукции внешнего магнитного поля.
4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости самария и интерметаллического соединения Al_2Sm удовлетворительно описываются в рамках теории Ван-Флека только с учетом переменной валентности самария и вклада делокализованных электронов. Изменение эффективной валентности составляет $Z=2.97-2.60$ для чистого самария в интервале температур $T=300-1200$ К и $Z=2.95-2.70$ для интерметаллического соединения Al_2Sm в интервале температур $T=300-1650$ К.
5. Изучены температурные и временные зависимости магнитной восприимчивости сплавов бинарной системы Al-Y с содержанием иттрия до 10 ат.% и интерметаллического соединения Al_3Y в твердом и жидком состояниях. Концентрационные зависимости восприимчивости сплавов Al-Y имеют линейный вид с различным коэффициентом наклона в твердом и жидком состояниях.
6. Эффективный магнитный момент, приходящийся на атом PЗМ в интерметаллических соединениях $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ и сплавах Al-Ni-PЗМ , меньше, чем для свободных ионов R^{3+} . Данный факт свидетельствует об образовании направленных связей между атомами алюминия и PЗМ .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Упоров С.А., Упорова Н.С., Сидоров В.Е., Шуняев К.Ю. Магнитная восприимчивость сплавов $\text{Al}_{91-x}\text{Co}_x\text{Ce}_x$ ($1 < x < 11$ ат.%) и $\text{Al}_{93-x}\text{Co}_x\text{Ce}_7$ ($0 < x < 13$ ат.%) при высоких температурах // Расплавы. – 2008. – № 4. – С. 21-27.
2. Упоров С.А., Упорова Н.С., Сидоров В.Е., Шуняев К.Ю. Магнитная восприимчивость стеклообразующихся сплавов Al-Co-R ($\text{R}=\text{Ce}, \text{Dy}$) при

- высоких температурах // Теплофизика высоких температур. – 2010. – т. 48, №. 4. – С. 521–530.
3. Упорова Н.С., Упоров С.А., Сидоров В.Е.. Магнитная восприимчивость и параметры электронной структуры интерметаллических соединений Al_2 РЗМ (РЗМ = Gd, Dy, Ho) при высоких температурах // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – №3. – С. 99-104.
 4. Uporova N.S., Uporov S.A., Sidorov V.E. Magnetic susceptibility of Al_2 REM compounds in crystal and liquid states // Journal of Rare Earths. – 2011. – V.29, №8. – P. 768-771.
 5. Упорова Н.С., Упоров С.А., Сидоров В.Е., Ильиных Н.И., Куликова Т.В. Магнитные свойства и состав расплавов Al-РЗМ // Материаловедение. – 2011. – №11. – С. 22-27.
 6. Упоров С.А., Фомина (Упорова) Н.С., Сидоров В.Е. Магнитная восприимчивость парамагнитных d-переходных металлов при высоких температурах // Вестник Удмуртского университета. Физика. – 2007. – №4. – С. 130-139.
 7. Упорова Н.С., Упоров С.А., Сидоров В.Е., Шуняев К.Ю. Магнитная восприимчивость интерметаллических соединений Al_2R (R=La, Ce, Dy) при высоких температурах // Тезисы докладов VII конференции молодых ученых, Ижевск. – 2008. – С. 82–83.
 8. Упорова Н.С., Упоров С.А., Сидоров В.Е., Шуняев К.Ю. Магнитная восприимчивость интерметаллических соединений Al_2R (R=Ce, Gd, Dy, Ho,) при высоких температурах // Тезисы докладов V-ой Российской научно-практической конференции «Физические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург. – 2009. – С. 10.
 9. Упорова Н.С., Упоров С.А., Сидоров В.Е. Влияние иттрия на магнитную восприимчивость сплавов Al-Y при высоких температурах // Тезисы докладов 5-ой Российской научно-практической конференции «Физические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург. – 2009. – С. 21.
 10. Упорова Н.С., Упоров С.А., Сидоров В.Е., Шуняев К.Ю. Магнитная восприимчивость и параметры электронной структуры диалюминидов редкоземельных металлов // Тезисы докладов XLIV Зимней школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2010, ПИЯФ РАН, Гатчина.- 2010. – С. 97.
 11. Uporova N.S., Uporov S.A., Sidorov V.E., Shunyaev K.Yu. Magnetic susceptibility and parameters of the electronic structure for intermetallic compounds Al_2R // Collected abstracts of «XI International Conference on crystal chemistry of intermetallic compounds IMC-XI», Lviv, Ukraine. – 2010. – P.142.
 12. Uporova N.S., Uporov S.A., Sidorov V.E., Shunyaev K.Yu. Magnetic susceptibility and parameters of electronic structure for intermetallic compounds Al_2R // Book of abstracts of “Conference on liquid and amorphous metals (LAM XVI)”, Rome, Italy. – 2010. – P.188.
 13. Упорова Н.С., Упоров С.А., Сидоров В.Е., Шуняев К.Ю., Захаров Р.Г., Петрова С.А. Магнитная восприимчивость и параметры электронной структуры интерметаллических соединений Al_2 РЗМ (РЗМ = Ce, Dy, Ho, Gd) //

Сборник статей 10-го Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган. -2010. – С. 31-32.

14. Упорова Н.С., Упоров С.А., Сидоров В.Е. Валентность самария в соединении Al_2Sm при высоких температурах // Тезисы докладов VI-ой Российской научно-практической конференции «Физические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург. – 2011. – С. 8.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Sidorov V.E., Gornov O.A., Bykov V.A. et al. Physical properties of Al–R melts // Materials Science and Engineering: A. –2007. –V. 449-451. –P.586-589.
2. Ryltsev R.E., Son L.D. Statistical description of glass-forming alloys with chemical interaction: Application to Al–R systems // Physica B: Condensed Matter. –2011. –V.406, №4. – P.3625-3630.
3. Sidorov V. E., Gornov O. A., Bykov. V. A. et al., Magnetic studies of intermetallic compounds Al_3R (Al_{11}R_3) both in the solid and liquid states // J. of Non Crys. Sol. 2007. – V. 353(32-40). – P.3094-3098.
4. Nereson N., Olsen C. and Arnold G., Magnetic Properties of DyAl_2 and PrAl_2 , J. Appl. Phys. – 1966. – V.37. – P.4575–4580.
5. Куvandиков О.К. и Шакаров Х.О. Магнитная восприимчивость интерметаллидов в системе РЗМ-Al при высоких температурах, Известия ВУЗов. Физика. – 2004. – №3. – С. 78–81.
6. Лякишев Н.П., Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник., Т.1. М.: Машиностроение. – 1996. –992 С.
7. Вонсовский С.В. Магнетизм // М., Наука. – 1971. – 1024 С.
8. Buschow K. Intermetallic compounds of rare earths and non-magnetic metals // Rep. Prog. Phys. – 1979. – V. 42. – P. 1373–1477.
9. Тейлор К., Дарби М., Физика редкоземельных соединений, М.: Мир. – 1974. – 374 С.
10. Orgaz E. The electronic structure of the phase intermetallics LnM_2 ($\text{Ln}=\text{Y}$, La-Lu; $\text{M}=\text{Mg}$, Al) and the LaMg_2H_7 and CeMg_2H_7 hydrides // J. of Alloys and Compounds. – 2001. - V.322. - P.45-54.
11. Быков В.А., Сидоров В.Е., Куликова Т.В., Шуняев К.Ю. Магнитная восприимчивость разбавленных сплавов Al-Dy при высоких температурах. Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – т.72. – С.1445-1448.

Подписано в печать 06.12.11. Формат 60×84/16. Бумага для множ. ап.
Печать на ризографе. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ .
ФГБОУ ВПО «Уральский государственный педагогический университет».
Отдел множительной техники. 620017 Екатеринбург. пр. Космонавтов, 26. E-mail: uspu@uspu.ru

